Ueber den

Aethylester und das Amid

der

Normal-Gamma-Oxyvaleriansäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

hohen philosophischen Facultät der Universität Würzburg

eingereicht von

Edmund Ludwig Neugebauer

aus

Warschau.

Würzburg.

Becker's Universitäts-Buchdruckerei.

1883.

Seinem theuren Vater

in kindlicher Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549819_0293

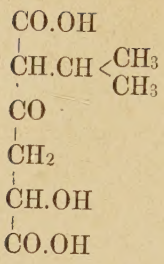
Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *Wislicenus* im chemischen Institute der Universität Würzburg ausgeführt. Es sei mir vergönnt, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung, welche er mir dabei hat stets zu Theil werden lassen, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die von *Kachler*[1]) unter den Oxydationsproducten des Camphers zuerst aufgefundene Camphoronsäure wurde im hiesigen Laboratorium im Jahre 1878 Gegenstand einer umfangreichen Untersuchung von *R. Kissling*[2]). Derselbe wies mit Sicherheit nach, dass die *Kachler*'sche Camphoronsäure von der empirischen Formel $C_9H_{12}O_5$ eine einbasische Lactonsäure ist, welche sich durch Austritt eines Moleculs Wasser aus der zweibasischen eigentlichen Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ bildet. Als Resumé dieser mit grosser Präcision durchgeführten Arbeit ergiebt sich, dass in der eigentlichen Camphoronsäure ausser zwei Carboxylhydratgruppen, eine Hydroxylgruppe und eine Isopropylgruppe angenommen werden müssen. In welcher Weise das sechste Sauerstoffatom in der Verbindung enthalten ist, gelang nicht mit Sicherheit zu erweisen; doch schienen Anhaltspunkte für eine carboxylartige Bindung vorzuliegen. Auf Grund dieser Daten stellte *Kissling* für die zweibasische Camphoronsäure die Formel auf:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, pag. 281.

[2]) Untersuchungen über die Constitution der Camphoronsäure; Inaugural-Dissertation. Würzburg, 1878.



$= C_9H_{14}O_6$

Das Silbersalz dieser Säure gab mit Jodaethyl behandelt einen Diaethylester, der bei der Destillation unter Weingeistabspaltung in einen Monoaethylester übergieng. Sowohl der Mono- als auch der Diaethylester lieferten bei der Behandlung mit Ammoniak der Formel $C_9H_{12}(NH_2)_2O_4$ entsprechende Camphoronsäurediamide. Die beiden Amide unterschieden sich jedoch so wesentlich durch ihren Schmelzpunkt, dass Isomerie angenommen werden musste. Mit Kalihydratlösung erhitzt, gaben beide nur die Hälfte des in ihnen enthaltenen Stickstoffes als Ammoniak ab.

Im Jahre 1879 nahm *E. Hjelt*[1]) auf Veranlassung des Herrn Professor *Wislicenus* im hiesigen Laboratorium die Untersuchung der Camphoronsäureamide wieder auf und gelangte zu dem Resultate, dass es zwei isomere Monoaethylester der Camphoronsäure, einen bei gewöhnlicher Temperatur festen und einen flüssigen gäbe, dass ferner aus den Camphoronsäureaethylestern zwei isomere Diamide von der Formel $C_9H_{16}N_2O_4$ und zwei verschiedene Monoamide von den Formeln $C_9H_{13}NO_4$ und $C_9H_{15}NO_5$ darstellbar seien; die beiden Diamide zeigten zu Kalihydratlösung das schon von *Kissling* ermittelte, zu Salzsäure aber ein wesentlich verschiedenes Verhalten. Während nämlich Salzsäure beim Abdampfen aus dem aus Monoaethylester dargestellten Diamid den ganzen Stickstoff als Salmiak abspaltete, wurde unter gleichen Bedingungen dem aus Diaethylester erhal-

[1]) Ber. XIII, pag. 796.

tenen Diamid nur die Hälfte des Stickstoffs entzogen und es resultirte ein Monoamid von der Zusammensetzung $C_9H_{15}NO_5$ [1]). Das zweite Monoamid von der Formel $C_9H_{13}NO_4$ erhielt *Hjelt* durch Behandlung des festen Camphoronsäureaethylesters mit Ammoniak.

Trotzdem die hier noch gänzlich unermittelten Isomerieverhältnisse der Camphoronsäureaethylester der Deutung der vier aus ihnen entstehenden Amide sich als Hinderniss in den Weg stellen, konnte man doch die Hoffnung hegen, dass durch das Studium analoger Verhältnisse an einer einfachen, der Constitution nach völlig bekannten, von einem Lacton derivirenden Oxysäure wenigstens einiges Licht in die oben geschilderten Verhältnisse gebracht werden würde, insofern es nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse über die Lactone und Lactonsäuren keinem Zweifel mehr unterliegt, dass die Camphoronsäure mindestens e i n e Hydroxylgruppe in γ- oder δ-Stellung zu einer Carboxylhydratgruppe enthält.

In einer derartigen Untersuchung empfahl sich am meisten die vom Valerolacton derivirende Normal-γ-Oxyvaleriansäure; einestheils darum, weil die Constitution des genannten Lactons durch die beiden Synthesen von *A. Messerschmidt* [2]) und *L. Wolff* [3]) unzweifelhaft erwiesen worden war, anderentheils darum, weil man sich nach dem von *L. Wolff* angezeigten Wege diesen Körper leicht in einiger Menge darstellen kann. Der der folgenden Arbeit zu Grunde liegende Plan ist kurz der, von dem Silbersalz

---

[1]) Ob diesem Monoamid nicht ebenfalls die Formel $C_9H_{13}NO_4$ zukommt, dürfte nicht über alle Zweifel erhaben sein, da die von *Hjelt* für diesen Körper einzig angeführten Stickstoffbestimmungen (gef. 6,01 und 6,80%) ebensogut für die Formel $C_9H_{13}NO_4$ (N = 7,03%), wie für die Formel $C_{19}H_{15}NO_5$ (N = 6,45%) passen.

[2]) Ann. Ch. 208, pag. 92.

[3]) Ann. Ch. 208, pag. 104.

der Oxyvaleriansäure ausgehend mit Jodaethyl den Aethylester und aus diesem durch Behandlung mit Ammoniak das Amid dieser Säure dazustellen, und an diesen beiden Körpern den Einfluss des γ-Hydroxyls auf die an die Carboxylgruppe angelagerten organischen Reste $—O.C_2H_5$ und $—NH_2$ zu studiren.

Der bequemeren Orientirung halber lasse ich im Folgenden eine kurze Uebersicht über die Anordnung des Materials folgen:

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

a) β-Acetopropionsäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.OH$,

b) Valerolacton $\begin{matrix} CH_3.CH & CH_2CH_2 \\ | & | \\ O & ——CO, \end{matrix}$

c) Normal-γ-oxyvaleriansaures Silber
$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.OAg.$

II. Normal-γ-Oxyvaleriansäureaethylester
$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.O.C_2H_5.$

III. Normal-γ-Oxyvaleriansäureamid
$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.NH_2.$

1. Verhalten des Amides bei der Destillation.
2. Verhalten des Amides zu Mineralsäuren.
3. Verhalten des Amides zu Alkalien.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.O.Ag.$

Zur Darstellung des oxyvaleriansauren Silbers benützte ich den von *L. Wolff*[1]) eingeschlagenen Weg. Es sei mir im Folgenden gestattet, an die Einzelheiten des Verfahrens anknüpfend, einige von mir dabei gemachte Beobachtungen mitzutheilen.

[1]) Ann. Chem. 208, pag. 104.

a) Acetopropionsäure[1])

$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.OH.$

Die im Jahre 1873 von *B. Tollens* und *A. von Grote*[2]) durch Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Laevulinsäure erwies sich bekanntlich durch neuere Untersuchungen als völlig identisch mit der im Jahre 1869 von *Noeldecke*[3]) im Laboratorium von Professor *Wislicenus* zuerst dargestellten und 1878 von *M. Conrad*[4]) näher untersuchten β-Acetopropionsäure. Nach *B. Tollens* und *A. von Grote*[5]) bildet sich die Laevulinsäure durch Kochen von Rohrzucker mit Schwefelsäure nach den Gleichungen:

a) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$
Rohrzucker — Dextrose — Laevulose

b) $C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O$
Laevulose — Laevulinsäure — Ameisensäure

Zur Darstellung der Laevulinsäure benutzte ich das von *M. Conrad*[6]) etwas modificirte *Grote-Tollens*'sche Verfahren.

In einem etwa $1^1/_2$ Liter fassenden Kolben wurden 500 gr Rohrzucker in 1 Liter Wasser gelöst und 250 gr rohe concentrirte Salzsäure hinzugefügt. Der Kolben wurde mit Haderleinwand umhüllt in ein geräumiges Wasserbad gebracht und das Wasser darin zum Sieden erhitzt. Nach Verlauf von 3 Stunden hatten sich bedeutende Mengen von

---

[1]) Ein Versuch, durch trockne Destillation gleicher Molecüle laevulinsauren und ameisensauren Calciums im Kohlensäurestrom den Aldehyd der Laevulinsäure zu erhalten, gab nicht das erwartete Resultat. Das erhaltene Destillat enthielt ausser Wasser und Ameisensäure ein Gemenge hochsiedender Kohlenwasserstoffe.

[2]) Ber. 1873. VI. pag. 1390.

[3]) Ann. Ch. 149, pag. 224, 225 und 228.

[4]) Ber. 1878, XI, pag. 2177.

[5]) Ber. VII, 1874, pag. 1375.

[6]) Ber. XI, 1878, pag. 2177.

Huminsubstanzen abgeschieden; es wurde nun durch grobe Sackleinwand filtrirt und mit der Hand abgepresst. Das Filtrat wurde abermals 3 Stunden in der angegebenen Weise erhitzt und die Huminsubstanzen wieder entfernt. Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass sich beim weiteren Erhitzen wenig oder keine Huminsubstanzen mehr ausscheiden. Die Zersetzung ist demnach als beendet anzusehen. Die Flüssigkeit wurde nun in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa einen halben Liter eingedampft und nach dem Erkalten oftmals mit kleinen Aethermengen ausgeschüttelt. Dampft man nicht weiter als bis auf einen halben Liter ein, so vermeidet man, dass beim nachherigen Ausschütteln der Aether mit der Flüssigkeit eine schaumige Mischung bildet, aus der sich der erstere erst nach vieltägigem Stehen ausscheidet. Zwar kann man in einem derartigen Fall, wie von *E. A. Kehrer* [1]) empfohlen wurde, durch Zusatz von Alkohol die Abscheidung des Aethers beschleunigen; der Zusatz von Alkohol hat jedoch den Nachtheil, dass sich eine nicht unbedeutende Menge der Laevulinsäure verestert, wie weiter unten gezeigt werden wird. Was die Ausbeute an Laevulinsäure betrifft, so erhielt ich nach der geschilderten Methode bei 21 Versuchen mit je einem Pfund Zucker stets zwischen 35 und 45 Gramm Säure vom Siedepunkt 225 bis 250° [2]).

Beim Vermischen der so erhaltenen Laevulinsäure mit Wasser, machte ich stets die Beobachtung, dass die Lösung durch Oeltröpfchen getrübt erschien; die Menge dieser un-

---

[1]) Ueber die Umwandlung der Laevulinsäure in normale Valeriansäure. Inaugural-Dissertation, Göttingen 1880, pag. 45.

[2]) Sämmtliche auf Originalversuche bezüglichen Temperaturangaben sind uncorrigirt. Zur Bestimmung der zwischen 100 und 250° liegenden Temperaturen wurde ein Wiegandt'sches Thermometer mit bei 100° beginnender Theilung benutzt, so dass der Quecksilberfaden in der Regel nur wenig aus dem Dampf herausragte.

gelöst bleibenden Substanz war dann besonders gross, wenn beim Ausschütteln mit Aether demselben zu dem oben angedeuteten Zwecke etwas Weingeist zugesetzt worden war. Da indess dieses Oel bei längerer Berührung und besonders beim Schütteln mit Wasser verschwand, so war es nicht möglich, dasselbe vermittelst Wasser von der Laevulinsäure zu trennen. Dagegen gelang es, durch oftmalige fractionirte Destillation 68 gr einmal destillirter Laevulinsäure (vom Siedepunkt 225—250°) in 7 gr Flüssigkeit vom Siedepunkt 201—203, und 42 gr braun gefärbte Flüssigkeit vom Siedepunkt 235 — 250° zu zerlegen. Die letztere ist mehr oder weniger reine Laevulinsäure, deren eigentlicher Siedepunkt bei 239° liegt und wurde nicht weiter untersucht. Die Fraction 201—203° mischte sich nicht mit Wasser und zeigte nur eine schwach saure Reaction; ich entfernte dieselbe durch Zusatz von einem Körnchen kohlensaurem Kali und destillirte abermals, wobei die ganze Flüssigkeitsmenge bei 200° überging. Die Elementaranalyse, der Siedepunkt, sowie das sonstige Verhalten dieser Flüssigkeit erwiesen ihre Identität mit dem zuerst von *Grote* und *Tollens*[1]) dargestellten Aethylester der Laevulinsäure.

Gefunden	Berechnet für den Laevulinsäureaethylester $C_7H_{14}O_3$
C = 58,54%	C = 58,33%
H = 8,30%	H = 8,33%

0,1827 Substanz gaben 0,1364 H_2O und 0,3922 CO_2.

Ein zur weiteren Bestätigung aus dem Aethylester dargestelltes Silbersalz hinterliess beim Glühen 48,21% Ag, während laevulinsaures Silber verlangt 48,43% Ag. 0,1288 Substanz gaben 0,0667 Ag.

Bei einigen Versuchen machte ich ferner die Beobachtung, dass sich aus der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden, wasser-, alkohol- und ameisensäurehaltigen

[1]) Ber. X, 1877, pag. 1443.

Laevulinsäure beim Erkalten weisse, gut ausgebildete Krystalle, langgestreckte Tafeln darstellend, ausschieden, deren Menge sich beim Kühlen der Flüssigkeit in einer Kältemischung bedeutend vermehrte. Die Substanz verdampfte auf einem Porzellandeckel erhitzt mit stechendem, an Chlor erinnernden Geruch unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle, war in kaltem und heissem Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwer löslich. In heisser Kalilauge ging sie langsam unter Gelbfärbung derselben in Lösung; beim Ansäuern mit Salzsäure entstand ein weisser Niederschlag. Die Substanz ist mir durch einen Unfall abhanden gekommen; bei den folgenden Versuchen habe ich sie nicht wieder erhalten.

b) Valerolacton $CH_3.CH.CH_2.CH_2$ (O——CO)

Zur Darstellung des Valerolactons wurde eine im luftverdünnten Raume fractionirte Laevulinsäure verwendet. Der bei etwa 320 mm Druck von 230 — 240° übergehende Theil erstarrt in eine Kältemischung gebracht, leicht zu einer harten Krystallmasse. Bei gewöhnlichem Druck hat diese Fraction den Siedepunkt 230 — 250° und nur diese Fraction verwendete ich im Folgenden.

Je 10 gr Laevulinsäure wurden in Stöpselgläsern mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und unter häufigem Umschütteln im Laufe von 14 Tagen nach und nach 300 gr 4% Natriumamalgam (gleich 3¾ der berechneten Menge) eingetragen, indem zu gleicher Zeit stets nur soviel Wasser zugefügt wurde, dass eine langsame Wasserstoffentwicklung stattfand. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und 5 Minuten am Kühler zum Sieden erhitzt; die erkaltete und mit Soda neutralisirte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und das

Lacton nach dem Entwässern mit kohlensaurem Kali destillirt. Ich erhielt auf diese Weise aus 100 gr Laevulinsäure vom Siedepunkt 230—250° 60 gr Lacton vom Siedepunkt 205—206°.

c) Normal-γ-oxyvaleriansaures Silber
$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.O.Ag$.

Valerolacton wurde mit einem kleinen Ueberschuss von Natronhydrat und Wasser in einem Kölbchen so lange geschüttelt, bis ersteres vollständig in Lösung gegangen war, wobei sich die Flüssigkeit stark erhitzte. Die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung wurde sodann mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt, der erhaltene Krystallbrei auf einem Filter abgesaugt und auf porösen Thonplatten, zuletzt im Trockenschrank bei 50—60° getrocknet. Ich erhielt auf diesem Wege stets zwischen 80 und 90% der aus dem angewandten Lacton sich berechnenden Menge Silbersalz. Einmal aus Wasser umkrystallisirt, hinterliess dasselbe beim Glühen
48,05% Ag, berechnet für oxyvaleriansaures Ag 48,00% Ag.
0,2747 Substanz gaben 0,1320 Ag.

II. Normal-γ-Oxyvaleriansäureaethylester
$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.O.C_2H_5$.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzte ich bis zum constanten Gewicht getrocknetes oxyvaleriansaures Silber mit drei Viertel der berechneten Menge Jodaethyl am Rückflusskühler über dem Wasserbade so lange, bis sich kein Jodaethyl mehr am Kühler verdichtete. Wenn dieser Punkt erreicht ist, steigt die Temperatur über den Siedepunkt des Jodaethyls und das Silbersalz fängt an sich zu schwärzen. Es wurde nun Aethylaether hinzugefügt und noch 5/4 Stunden weiter erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und der Rückstand mit Aether ausgesüsst. Vom Aether durch

Destillation im Wasserbade befreit, hinterblieb im Kölbchen eine farblose Flüssigkeit, die durch Kühlen in einer Kältemischung von Spuren fester Substanz befreit und im luftverdünnten Raume bei 100° getrocknet, bei der Analyse die folgenden Zahlen gab:

	Gefunden			Berechnet für Oxyvaleriansäureaethylester $C_7H_{14}O_3$
	I.	II.	III.	
C =	58,37	57,93	57,86	57,53%
H =	9,57	9,41	9,29	9,59%

Alle drei Analysen sind mit von verschiedenen Versuchen herrührendem Materiale ausgeführt:

I. 0,2689 Substanz gaben 0,2230 H_2O und 0,5556 CO_2.
II. 0,2967 „ „ 0,2512 „ „ 0,6306 „
III. 0,3162 „ „ 0,2640 „ „ 0,6744 „

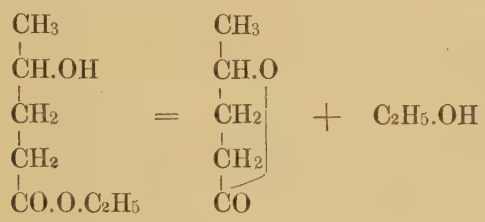
Hat man zur Darstellung überschüssiges Jodaethyl oder einen nur geringen Ueberschuss von Silbersalz angewendet, so enthält der resultirende Ester Jodaethyl, das weder durch Erhitzen auf 100° im luftverdünnten Raume, noch durch Erhitzen auf 100° unter Anwendung eines trockenen Luftstromes vollständig entfernt werden kann. Als es mir anfangs nicht gelingen wollte, ein jodfreies Product zu erhalten, analysirte ich direct das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Liquidum und erhielt so die Zahlen:

	Gefunden			Berechnet f. ein Gemenge v. 90 gr $C_7H_{14}O_3$ mit 10 gr. Jodaethyl
	I.	II.	III.	
C =	53,24	53,27	—	53,31%
H =	8,94	9,03	—	8,95%
J =	—	—	8,06	8,15%

I. 0,2395 Substanz gaben 0,1928 H_2O und 0,4667 CO_2.
II. 0,1438 „ „ 0,1170 „ „ 0,2809 „
III. 0,6774 „ „ 0,0617 AgCl[1]) „ 0,0546 J.

[1]) Das erhaltene AgJ war zu Ag reducirt, und dieses als AgCl bestimmt worden.

Der Aethylester der Oxyvaleriansäure stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche, mit Weingeist und Aether sich leicht mischende Flüssigkeit von geistigem Geruch dar. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt derselbe auch nach oftmals wiederholtem Fractioniren nur theilweise, bei einmaliger Destillation im luftverdünnten Raume (bei 60 und 375 mm Drück) dagegen vollständig in Weingeist und Valerolacton nach der Gleichung:



	Gefunden		Berechnet für Valerolacton
	I.	II.	$C_5H_8O_2$
C =	59,45	60,06	60,00%
H =	8,18	8,26	8,00%

I. Einmal bei 375 mm Druck destillirter Ester, 0,3201 Substanz gaben 0,2356 H_2O und 0,6978 CO_2.

II. Zweimal bei 60 mm Druck destillirter Ester, 0,2723 Substanz gaben 0,2024 H_2O und 0,5997 CO_2.

Zum Nachweis des Weingeistes wurden 7,5 gr durch die Analyse als rein befundenen Esters drei mal destillirt und der unter 100° übergehende Theil jedesmal für sich aufgefangen. Die so erhaltene Flüssigkeit besass Weingeistgeruch, gab die Jodoformreaction und siedete bei 78°. In dieselbe wurde am Kühlrohr gasförmige Jodwasserstoffsäure eingeleitet und das durch Wasser sich abscheidende Oel nach dem Waschen mit etwas Natronlauge, nachträglich Wasser, sowie Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit ging bei 70°—72° über und ergab eine mit dieser Fraction ausgeführte Jodbestimmung:

Gefunden	Berechnet für C_2H_5J.
J = 80,47%	81,35%.

0,1519 Substanz gaben 0,2262 AgJ.

III. Normal-γ-Oxyvaleriansäureamid.

$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Füllt man eine beiderseitig durch Glashähne verschliessbare U-röhre, auf deren Boden sich einige Gramm Oxyvaleriansäureaethylester befinden mit Ammoniakgas und lässt einige Zeit lang verschlossen stehen, so kann man durch Vorlegen einer kleinen Gaswaschflasche beim Oeffnen des Hahnes eine beträchtliche Volumenverminderung in dem U-rohr constatiren, ohne dass sich indess die Reactionsflüssigkeit dem äusseren Ansehen nach geändert hätte. Setzt man die Einwirkung von Ammoniak auf den Ester in der angedeuteten Weise einige Tage lang fort, so bemerkt man, dass sich die Flüssigkeit beim Hinzufügen von Aether in zwei Schichten theilt, von denen die untere im wesentlichen die zu erwartende Amidverbindung ist, während die obere ein Gemenge von Aethylaether mit unzersetztem Oxyvaleriansäureester und bei der Reaction entstandenem Aethylalkohol darstellt:

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.O.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5.OH + CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.NH_2.$$

In unverhältnissmässig kürzerer Zeit lässt sich die dieser Gleichung entsprechende Umsetzung erzielen, wenn man den Ester mit dem zehnfachen Volum bei 0° mit Ammoniakgas gesättigten absoluten Alkohols im Wasserbade in einer zugeschmolzenen Röhre 2 Stunden auf 100° erhitzt. Das nach dem Verdunsten des Weingeistes im Wasserbade zurückbleibende gelbliche Liquidum wird zur gänzlichen

Entfernung von Weingeist und Feuchtigkeit 24 Stunden im evacuirten Schwefelsäureexsiccator stehen gelassen. Es erstarrt schon hierbei in der Regel, unfehlbar aber dann, wenn man es mit Aethylaether durchgeschüttelt in eine aus Schnee und Kochsalz bestehende Kältemischung bringt, wobei man zweckmässig ein Körnchen festen Amides hinzubringt, um die Krystallisation einzuleiten. Man filtrirt möglichst schnell, wäscht mit etwas Aethylaether aus und trocknet über Schwefelsäure. Zur weiteren Reinigung übergiesst man dieses Rohproduct mit etwa 10 Volumen Aether und fügt in der Siedehitze so lange tropfenweise absoluten Weingeist hinzu, bis alles in Lösung gegangen ist. Aus der filtriten Lösung krystallisirt dann das Amid in weissen, schimmernden Blättchen vom Schmelzpunkt 48°—50° (wenn nicht ganz rein, in zu Warzen gruppirten Krystallen von niedrigerem Schmelzpunct).

Die Analyse auf diesem Wege erhaltenen Präparate ergab:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_{11}NO_2$,
C =	50,85%	—	51,28%
H =	9,55%	—	9,40%
N =	—	12,11%	11,97%

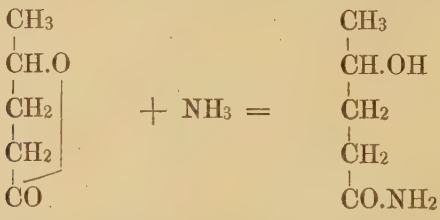
I. 0,1513 Substanz gaben 0,0883 H_2O und 0,1806 CO_2.
II. 0,1752 „ „ 0,0212 N.

Das Amid der Oxyvaleriansäure stellt, wie schon oben erwähnt, im reinen Zustande weisse, schimmernde Blättchen, anscheinend rombische Tafeln, vom Schmelzpunkt 50° dar. Es löst sich leicht und unverändert in Weingeist, kaltem und heissem Wasser, ist unlöslich in kaltem Aethyläther. Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Schon als ich das Amid zum ersten Mal in Händen hatte, machte ich die Beobachtung, dass sich dasselbe beim Erhitzen in Ammoniak und Valerolacton zerlegt. Es lag

desshalb die Vermuthung wahr, dass sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Valerolacton unter geeigneten Umständen das Amid bilden würde. Der Versuch bestätigte dieses in vollem Maasse.

Valerolacton mit 10 Volumen bei 0° mit Ammoniak gesättigten absoluten Alkohols in zugeschmolzener Röhre[1]) im Wasserbade 2 Stunden auf 100° erhitzt, addirt ein Molecul Ammoniak und liefert das Amid der Oxyvaleriansäure:



Die völlige Uebereinstimmung in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Amid, sowie die Analyse, bestätigten die Identität beider Substanzen.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_{11}NO_2$
C =	50,98%	—	51,28%
H =	9,54%	—	9,40%
N =	—	11,94%	11,97%

I. 0,2262 Substanz gaben 0,1931 H_2O und 0,4221 CO_2.
II. 0,3103 „ „ 0,0370 N.

Die Ausbeute an Amid auf dem angedeuteten Wege ist sehr befriedigend. Ich erhielt beispielsweise aus 18 gr Valerolacton vom Siedepunkt 204°—206° als erstes Product 19 gr etwas gelb gefärbtes Amid vom Schmelzpunkt 32°, während die Theorie verlangt 21,06. In der aetherischen

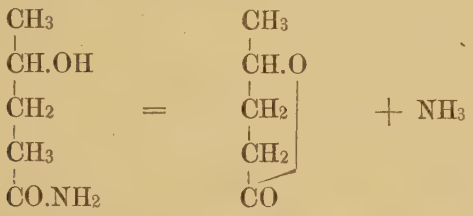
[1]) Versuche, das Lacton für sich, in aetherischer und alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Ammoniak bei gewöhnlichem Druck in das Amid überzuführen, gaben nicht das gewünschte Resultat. Ebenso gelang es nicht, auf analogem Wege, den Aethylester der Oxyvaleriansäure darzustellen.

Waschflüssigkeit fand sich noch eine kleine Menge unzersetztes Valerolacton.

Die nun folgenden Versuche sind sämmtlich mit aus Valerolacton dargestelltem Amid angestellt.

1. Verhalten des Amides bei der Destillation.

Wie schon arwähnt, spaltet sich das Amid bei der Destillation nach der Gleichung:



in Ammoniak und Valerolacton. Erhitzt man das Amid in einem Fractionskölbchen, so beginnt gegen 110° eine Ammoniakentwicklung, die andauert, indem das Thermometer langsam bis 206° steigt. Das bei dieser Temperatur übergehende Valerolacton enthält jedoch noch einen bedeutenden Procentsatz unzersetztes Amid. Es gelingt auch durch oftmals wiederholte Destillation, selbst bei nur 120 mm Druck, nicht, auf diesem Wege reines Valerolacton zu erhalten.

Um die Menge des bei einmaliger Destillation frei werdenden Ammoniaks zu bestimmen, wurde das Amid aus einem Oelbade unter Anwendung eines trockenen Luftstromes destillirt, das frei werdende Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, und in dieser Lösung die Menge des gebildeten NH_4Cl mit Platinchlorid bestimmt. So gaben

I. 0,5377 Substanz, 0,2819 Pt = 0,0487 NH_3 = 62,36% der berechneten Menge,

II. 0,2280 Substanz, 0,1108 Pt = 0,0192 NH_3 = 58,01% der berechneten Menge.

Wie man aus diesen Versuchen sieht, gelingt es bei einmaliger Destillation nur etwa $^3/_5$ des im Amid enthaltenen Ammoniaks abzutrennen. Ein vollständiger Zerfall wurde jedoch erreicht durch $^3/_4$-stündiges Erhitzen des Amides am Rückflusskühler, indem gleichzeitig ein Strom trockener Luft durch den Apparat gesaugt wurde. Die zurückbleibende Flüssigkeit siedete nach dem Entwässern mit kohlensaurem Kali, wodurch etwa vorhandenes Amid nicht angegriffen wird, bei 205°—206°. Die Eigenschaften und Zusammensetzung bestätigten die Identität mit dem Valerolacton:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_2$
C	= 60,02%	60,00%
H	= 8,18%	8,00%

0,1424 Substanz gaben 0,1049 H_2O und 0,3134 CO_2.

2. Verhalten des Amides zu Mineralsäuren.

Säuren zersetzen das Amid in der Weise, dass sich unter Regeneration des Lactons das Amoniumsalz der angewandten Säure bildet:

$$2\,CH_3.CH(OH).CH_2CH_2CO.NH_2 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2\,CH_3.\underset{\displaystyle O}{CH}.CH_2.\underset{\displaystyle CO}{CH_2}.$$

In einer alkoholischen Lösung des Amides bringt daher Salzsäure direct einen weissen Niederschlag von Salmiak hervor. Bei gewöhnlicher Temperatur sowie durch kurzes Kochen werden bei im Ueberschuss angewandter Salzsäure jedoch nur etwa $^4/_5$ des Amides zersetzt, wie die folgenden Versuche zeigen.

I. 0,6722 Substanz gaben 0,4805 Pt = 0,0831 NH_3 = 85,06%,

II. 0,7168 Substanz gaben 1,0840 $PtCl_4$, 2 NH_4Cl = 0,4754 Pt (berechnet aus 1,0840 $PtCl_4$, 2 NH_4Cl 0,4784 Pt) = 0,0822 NH_3 = 78,89%,

III. 0,1893 Substanz gaben (in wässeriger Lösung) 0,1290 Pt = 0,0223 NH_3 = 81,09% der berechneten Menge.

Vollständig wird die Zersetzung, wenn man eine wässerige Lösung des Amides mit Salzsäure zur Trockne eindampft und nun die Menge des gebildeten Salmiaks bestimmt:

I. 0,1669 Substanz gaben 0,1391 Pt = 0,0241 NH_3,
ber. = 0,0243 NH_3.

II. 0,1686 Substanz gaben 0,1401 Pt = 0,0242 NH_3,
ber. = 0,0245 NH_3.

In den von diesen Versuchen herrührenden Filtraten konnte das Valerolacton nach der gewöhnlichen Methode leicht und mit Sicherheit nachgewiesen werden.

3. Verhalten des Amides zu Alkalien.

Mit einer wässerigen Lösung von kohlensauren oder aetzenden Alkalien zusammengebracht, entwickelt das Amid bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak. Durch heisse Natronlauge wird es jedoch quantitativ in Ammoniak und oxyvaleriansaures Natron zerlegt, wie folgender Versuch zeigt:

Amid wurde mit überschüssiger Natronlauge in einem Fractionskölbchen unter Anwendung eines trockenen Luftstromes gekocht, das gebildete Ammoniakgas in Salzsäure aufgefangen und mit Platinchlorid bestimmt.

0,1447 Substanz lieferten 0,1213 Pt = 0,0210 NH_3; berechnet 0,0210.

Zum Nachweis des oxyvaleriansauren Natrons wurde ein Gramm Amid mit Natronlauge so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich; die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung wurde zur Trockne gedampft und mit Alkohol aufgenommen. Der im Filtrate durch Silbernitrat hervorgebrachte Niederschlag wurde über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet und durch eine Silber-

bestimmung seine Identität mit dem oxyvaleriansauren Silber erwiesen.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9O_3Ag$
Ag	= 48,09%	48,00%

0,0472 Substanz gaben 0,0227 Ag.

Schlussworte.

Das Bestreben das an die Carboxylgruppe angelagerten organischen Restes in Verbindung mit dem Wasserstoffatom der Methenylhydroxylgruppe unter Regenerirung des Lactons auszutreten, ist bekanntlich bei der freien Oxyvaleriansäure ein sehr grosses, indem, wie von *Messerschmidt* [1]) gezeigt worden ist, die wässerige Lösung dieser Säure langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, momentan beim Aufkochen in Wasser und Valerolacton zerfällt:

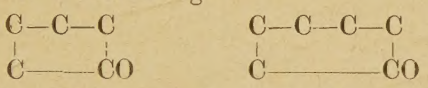
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.O \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \end{array} \quad + H_2O.$$

Wie aus dem Verlaufe der Arbeit erhellt, kommt dieses Bestreben, wenn auch in weit geringerem Grade, sowohl dem Aethylester wie dem Amid dieser Säure zu, indem diese Körper bei der Destillation eine der Oxyvaleriansäure analoge Spaltung erleiden. Nach der grossen Aehnlichkeit, welche alle bisher dargestellten Lactone der Fettreihe, deren Hydroxysäuren, sowie die aus diesen erhaltenen Metallsalze untereinander zeigen, scheint es sehr wahrscheinlich, dass

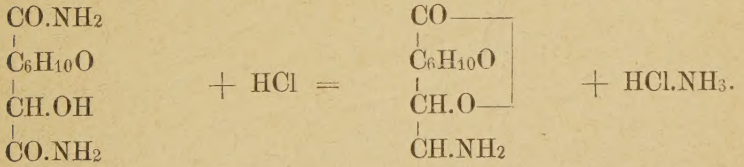
[1]) Ann. Ch. 208, pag 92.

auch ihre Ester und Amide sich analog den hier beschriebenen verhalten werden.

Was die in der Einleitung zu dieser Arbeit besprochenen Camphoronsäureester und -amide anbetrifft, so liegt nach den hier erzielten Resultaten die Annahme sehr nahe, dass das bei der Destillation des Diaethylesters sich so leicht abspaltende Alkoholmolecul, sowie das aus dem Diamid durch Salzsäure und Kalihydratlösung so leicht abzutrennende Ammoniakmolecul dem in der Camphoronsäure enthaltenen γ- oder δ-Lactonring



angehören. Aus dieser Annahme ergiebt sich dann ganz ungezwungen, wesshalb das bei der Abspaltung eines Moleculs Ammoniak mit Salzsäure aus dem Diamid entstehende Monamid nicht die von *Hjelt*[1]) erwarteten Eigenschaften einer Amidosäure besass. Indem das Ammoniakmolecul des Lactonringes unter Wiederherstellung der Lactonbindung austrat, entstand ein Lactonamid, welcher Process sich unter Benutzung der von *Kissling* für die Camphoronsäure aufgestellten verkürzten Constitutionsformel etwa folgendermassen würde darstellen lassen:



---

[1]) Ber. XIII, 1880, pag. 799.